

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247418

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

H01L 31/04

(21)Application number : 09-049200

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1997

(72)Inventor : OYA HIROHISA

## (54) CONDUCTIVE COMPOSITION FOR SILICON SOLAR BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the inherent resistance value of an Al electrode and attain good ohmic contact with a Si solar battery by containing Al powder, a resin having the NO<sub>2</sub> group in molecules, and an organic solvent in a conductive paste used for forming the electrode.

SOLUTION: Al powder, an organic vehicle containing an ethyl cellulose resin, and an organic vehicle containing a nitrocellulose resin as the resin having NO<sub>2</sub> group in molecules are used. Most of the resin having the NO<sub>2</sub> group is molecules is decomposed and burnt when an electrode is baked, however double bonding, bridging, and aromatization proceed due to elimination of the NO<sub>2</sub> group in molecules in baking, an condensed graphite is finally left as a residue. When the temperature is further increased, the carbonized residue removes oxygen from Al grains which are conductive component in an electrode film in oxidation combustion. The oxide films on the surfaces of the Al grains are made thin by this reducing action, the Al grains are activated, and sintering is accelerated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 4 7 4 1 8

(43) 公開日 平成10年(1998)9月14日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 B 1/16

H 0 1 B 1/16

A

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-49200

(22) 出願日 平成9年(1997)3月4日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 大矢 裕久

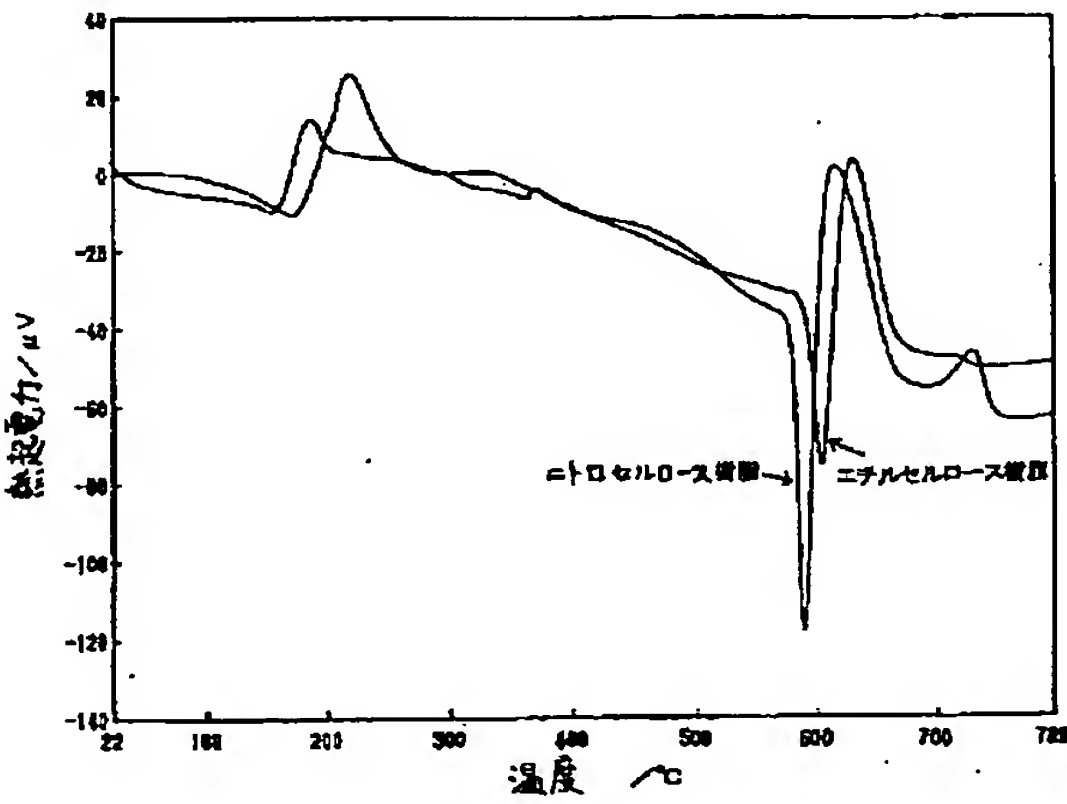
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(54) 【発明の名称】 S i 太陽電池用導電性組成物

(57) 【要約】

【課題】 A l 電極の固有抵抗値を低減できるとともに、S i 太陽電池と良好なオーミックコンタクトが可能となるS i 太陽電池用導電ペーストを提供する。

【解決手段】 S i 太陽電池の電極形成に用いられる導電性組成物であって、A l 粉末と、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と、有機溶剤とを含有する。分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂としてはニトロセルロース樹脂などが挙げられる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si太陽電池の電極形成に用いられる導電性組成物であって、Al粉末と、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と、有機溶剤とを含有することを特徴とするSi太陽電池用導電性組成物。

【請求項2】 Si太陽電池の電極形成に用いられる導電性組成物であって、Al粉末と、ガラスフリットと、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と、有機溶剤とを含有することを特徴とするSi太陽電池用導電性組成物。

【請求項3】 前記分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂は、前記導電性組成物100wt%のうち0.5～10wt%の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載のSi太陽電池用導電性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Si太陽電池用導電性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、厚膜電極用の導電性組成物（以下、導電ペーストとする。）として、導電粉末とガラスフリットを有機ビヒクルに分散させたものが用いられてきた。その中でも例えばSi太陽電池やチタン酸バリウム正特性サーミスタ等の半導体素子用の電極には、素子に対するオーミック接触性を確保するために、主成分としてAl粉末を含んだ導電ペーストが用いられている。

【0003】具体的には図6に示すようなSi太陽電池の場合、n+/p/p+接合を形成したSiウエハ23の受光面に反射防止膜21（TiO<sub>2</sub>）とAg電極25を形成し、裏面にAl電極27を形成した構造である。裏面側Al電極27は、Al粉末、ガラスフリット、および有機ビヒクルからなる導電ペースト（以下、Alペーストとする。）をスクリーン印刷し、乾燥後、近赤外線炉にて焼成して、有機成分を除去することにより形成される。Alペーストはオーミック電極を形成する機能の他に、p-SiにAlを拡散したp+層（BSF層）を形成し、太陽電池特性を向上させる働きを持つ。

【0004】また、Alペーストはその主材料であるAlが低価格であることから、半導体素子以外の用途、例えばプラズマディスプレイのカソード電極など他の用途展開が検討されている。

【0005】そして、これらAlペーストの有機ビヒクル中の樹脂成分としては、スクリーン印刷に適したエチルセルローズ樹脂やアルキド樹脂が一般的に用いられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のAlペーストを用いた場合には以下のような問題点があった。Al粒子はその表面が酸化皮膜で覆われているため焼結性に乏しい。そのため、厚膜法にて形成したAl

電極の固有抵抗値は、本来金属Alがもつ固有抵抗値よりも1桁以上高くなってしまふ。特にAlの融点（660℃）以下の焼成温度では、粒子表面の酸化皮膜を粒子内部の融解Alによって溶解除去する作用が得られないため、その固有抵抗値の増加はより顕著となる。そのためプラズマディスプレイ用電極など特に低温焼成が要求される分野においては、Alペーストの適用が困難であった。

【0007】一方、このAlペーストをSi太陽電池の裏面側電極に使用した場合にも、Al粒子表面の酸化皮膜に起因する不具合が発生していた。すなわち、Al電極自身の固有抵抗値とSiに対する接触抵抗値が高くなってしまふために直列抵抗が増加し太陽電池のV-I特性の曲線因子であるフィルファクター（以下、FFとする。）値が低下してしまう問題、および、Alの拡散不足により十分なBSF層が形成されないために電流値（I<sub>sc</sub>）や電圧値（V<sub>oc</sub>）、FFといった太陽電池特性が劣化してしまう問題があった。

【0008】本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、Al電極の固有抵抗値を低減できるとともに、Si太陽電池と良好なオーミックコンタクトが可能となるSi太陽電池用導電ペーストを提供することを目的とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような課題を解決するべく、Si太陽電池用導電ペーストを完成するに至った。本願第1の発明のSi太陽電池用導電ペーストは、Si太陽電池の電極形成に用いられる導電ペーストであって、Al粉末と、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と、有機溶剤とを含有することに特徴がある。

【0010】また、本願第2の発明のSi太陽電池用導電ペーストにおいては、Si太陽電池の電極形成に用いられる導電ペーストであって、Al粉末と、ガラスフリットと、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と、有機溶剤とを含有することに特徴がある。

【0011】また、本願第3の発明のSi太陽電池用導電ペーストにおいては、前記分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂は、前記導電性組成物100wt%のうち0.5～10wt%の範囲内であることが好ましい。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本願第1の発明および本願第2の発明のSi太陽電池用導電ペーストが上記のような構成により本発明の目的を達成できる理由は次のとおりである。一般的に導電ペーストにおいて、有機ビヒクルは金属粉末やガラスフリットなどの固形成分をペースト状にし、スクリーン印刷などの塗布性能を付与する目的で使用される。しかしながら本発明においては、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂の持つその還元作用に着目し、電気特性の向上に寄与する材料として活用しようというものである。

【0013】つまり、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂は、電極焼成時に大部分は分解、燃焼するが、その分子中のNO<sub>2</sub>基のために焼成時に脱NO<sub>2</sub>基による2重結合化、架橋化、芳香族化が進行し、最終的には縮合したグラファイトを残渣として残す(200~300℃)。さらに昇温すると500~700℃付近でこの炭化残渣が酸化燃焼するが、この時電極膜中の導電成分であるAl粒子から酸素を奪う。この還元作用によりAl粒子表面の酸化皮膜が薄くなり、Al粒子が活性化され、Alの焼結が促進される。その結果、電極固有抵抗値が低減し、かつ低温焼成域からの導電性の発現が可能となる。

【0014】ここで、Al粉末とSi粉末を等重量部で混合し、エチルセルローズ樹脂を含有する有機ビヒクルと、分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂としてニトロセルローズ樹脂を含有する有機ビヒクルで各々分散させた試料の示差熱分析(DTA)結果を図1に示す。600℃付近の吸熱ピークはAl-Si合金の融解を示すが、エチルセルローズ系に比べニトロセルローズ系の方が低温側にシフトし、かつその吸熱量が大きくなっていることがわかる。ニトロセルローズ樹脂によってAlとSiとの合金反応が促進されていることを示唆しており、本発明品のAlペーストを用いれば、Alの拡散によるBSF層の形成が容易となることが推察できる。

【0015】つまり、本発明によりSi太陽電池の特性を改善できる理由は、Alの活性化による電極部分の直列抵抗(固有抵抗、接触抵抗)の低減効果とBSF層形成能の向上効果によるものと考えることができる。

【0016】本願第1の発明および本願第2の発明で用いられる分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂は、上記構造を有している限り、組成、含有量等は必ずしも限定されるものではない。具体的な組成ではニトロセルローズ樹脂が挙げられる。

【0017】本願第1の発明および本願第2の発明で用いられる有機溶剤も特に限定されるものではなく、α-テルピネオールなど導電ペーストに用いられる一般的なものが使用可能である。

【0018】本願第2の発明のように、必要に応じてガラスフリットを含有してもよい。ガラスフリットの含有量は必ずしも限定されるものではなく、その組成も限定されるものではないが、PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスやBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスなどが代表

的である。

【0019】本願第3の発明のSi太陽電池用導電ペーストは、上記分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂の含有量を具体的に限定することが好ましいとしている。すなわち、含有量が0.5wt%未満の場合には、樹脂の持つ還元作用が十分得られないため、電極固有抵抗、接触抵抗が高くなってしまい、好ましくない。一方、含有量が10wt%を超える場合には、脱バインダー不足によりAl電極の焼結性が逆に阻害されてしまうので好ましくない。

【0020】また、上記分子中にNO<sub>2</sub>基を有する樹脂と相容するものであれば、他の樹脂を混合してもよく、2種類以上混合してもよい。それらの樹脂は特に限定されるものではないが、エチルセルローズ樹脂やアルキド樹脂などが使用可能である。

【0021】なお、本発明では半導体素子としてSi太陽電池を用いた場合について限定したが、本発明の効果はこれのみに限定されるものではない。すなわち他の半導体素子、例えばチタン酸バリウム系半導体セラミックスを用いた正特性サーミスタに対しても、同様の効果を得ることができる。

【0022】次に、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

(実施例1) 空気雰囲気中でアトマイズして得られた平均粒径8μm、酸化度0.7wt%の球形Al粉末と、平均粒径1μmのPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスフリット、およびニトロセルローズ樹脂とエチルセルローズ樹脂を表1の割合でα-テルピネオールに溶かした有機ビヒクルを、同表の比率で調合し3本ロールミルで混練してAlペーストを準備した。ニトロセルローズ樹脂は硝化度12%のものを、エチルセルローズ樹脂はエトキシ基含有率49%のものを使用した。なお、試料No.1はニトロセルローズ樹脂を含まない比較例、試料No.8は不活性ガス雰囲気中でアトマイズしその酸化度が0.2wt%と低いAl粉末(平均粒径6μm)を用いた比較例である。

【0024】

【表1】



| 試料No. | A1粉末<br>酸化度<br>0.7%<br>(wt%) | A1粉末<br>酸化度<br>0.2%<br>(wt%) | ガラスフリット<br>(wt%) | ニトロセルロース<br>(wt%) | エチル<br>セルロース<br>(wt%) | シリカ材料<br>(wt%) | 固有抵抗値<br>$\rho$<br>( $\mu\Omega\text{-cm}$ ) |
|-------|------------------------------|------------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|----------------|--|
| *1    | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 0                 | 6.0                   | 24.0           | 50   |
| 2     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 0.6               | 5.4                   | 24.0           | 38   |
| 3     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 1.2               | 4.8                   | 24.0           | 30   |
| 4     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 1.8               | 4.2                   | 24.0           | 25   |
| 5     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 2.4               | 3.6                   | 24.0           | 22   |
| 6     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 4.2               | 1.8                   | 24.0           | 20   |
| 7     | 67.5                         | 0                            | 2.5              | 6.0               | 0                     | 24.0           | 19   |
| *8    | 0                            | 67.5                         | 2.5              | 0                 | 6.0                   | 24.0           | 24   |

【0025】得られたA1ペーストをアルミナ基板上にライン幅400 $\mu\text{m}$ 、ライン長さ200mmのパターンでスクリーン印刷し、150℃で5分間乾燥した後、近赤外線ベルト炉を用いて750℃で5分間焼成し（ピーク保持時間1分間）、焼き付けたA1電極を形成した。次にライン両端間の電気抵抗と電極厚みを測定して、各A1電極の固有抵抗値 $\rho$ を求めた。結果を表1に示す。

【0026】表1の結果から明らかなように、有機ビヒクル中にニトロセルロース樹脂を含むA1ペーストにおいて固有抵抗値が減少している。特に樹脂比率の30wt%以上をニトロセルロース樹脂に置換したペーストで、酸化度が0.5wt%も低い試料No. 8のペーストと同等以上の高い導電性が得られた。

【0027】次に試料No. 1、No. 7およびNo. 8のペーストについて焼成温度を600～800℃の範囲で変え、得られた電極の固有抵抗値がどう変化するかを同様の方法で調べた。結果を図2に示す。本発明により、従来のエチルセルロース樹脂を用いたA1ペーストに比べてその導電性を向上でき、かつA1の融点以下の低温焼成領域からその導電性の発現が可能となることがわかる。

【0028】（実施例2）実施例1で用いたA1ペーストのうち試料No. 1、No. 7、No. 8を、図3に示すような電極間隔の異なるパターンを用いて、p-Siウェハ11上にスクリーン印刷した。試料を150℃で5分間乾燥した後、近赤外線ベルト炉にて750℃で5分間焼成し（ピーク保持時間1分間）、焼き付けたA1電極13を形成した。そして間隔の異なる対向電極間の電気抵抗を数点測定し、電極間距離を0に外挿した時の抵抗値を算出、この値をp-Siウェハ11に対する接触抵抗値 $R_c$ とした。

【0029】次に直径4インチ（10.16cm）のpn接合型Siウェハ11の裏面側（p側）に上記A1ペースト（試料No. 1、No. 7、No. 8）を全面塗布し、さらに反対側の0.1 $\mu\text{m}$ の反射防止膜15（ $\text{TiO}_2$ ）をコーティングした受光面側（n側）には、Agペーストをライン幅200 $\mu\text{m}$ 、ライン間隔5mmで格子状にスクリーン印刷した。そして150℃で5分間乾燥した後、近赤外線ベルト炉で750℃5分間焼成し、焼き付けてA1電極13、Ag電極17を形成することにより得られた

Si太陽電池セル19（図4受光面、図5裏側面）について、FF、 $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$ を測定した。結果を接触抵抗値 $R_c$ と併せて表2に示す。なお、FFはどの程度の起電力が発生するかを表し理想を1とした比である。

【0030】

【表2】

| 試料No. | 接触抵抗値 $R_c$<br>( $\Omega$ ) | $I_{sc}$<br>(A) | $V_{oc}$<br>(V) | FF   |
|-------|-----------------------------|-----------------|-----------------|------|
| *1    | 1.65                        | 2.51            | 0.53            | 0.59 |
| 7     | 0.44                        | 2.63            | 0.62            | 0.76 |
| *8    | 0.52                        | 2.63            | 0.61            | 0.75 |

【0031】表2の結果から明らかなように、本発明によれば接触抵抗の低いオーミック電極を形成することができ、結果Si太陽電池特性を向上することができる。また、従来不活性ガス雰囲気中でアトマイズしたA1粉末でしか得られなかった太陽電池特性が、空気雰囲気中でアトマイズした廉価なA1粉末を用いても得られるようになった。

【0032】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、焼成時にA1粒子の表面酸化皮膜を還元する作用によってA1電極の金属活性を増すことができる。A1粒子の焼結性を促進することで、A1の融点以下の低温領域から導電性が発現し、かつ固有抵抗値の低いA1電極を提供することが可能となる。また、Si太陽電池の裏面側電極に適用した場合、Siに対するオーミックコンタクトとBSF層の形成が容易になり、太陽電池特性を向上することができる。

【0033】なお、以上の特性改善効果の他に、従来のA1ペーストでは適用できなかった低温焼成化や酸化度の高いA1粉末の使用が可能となるため、本発明によってコストダウンの効果も期待することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】A1+Si混合粉末の示差熱分析曲線（空気雰囲気中）を示すグラフである。

【図2】固有抵抗値の焼成温度依存性を示すグラフである。

【図3】測定用サンプルを示す平面図である。

【図4】Si太陽電池セルの受光面を示す平面図であ

る。

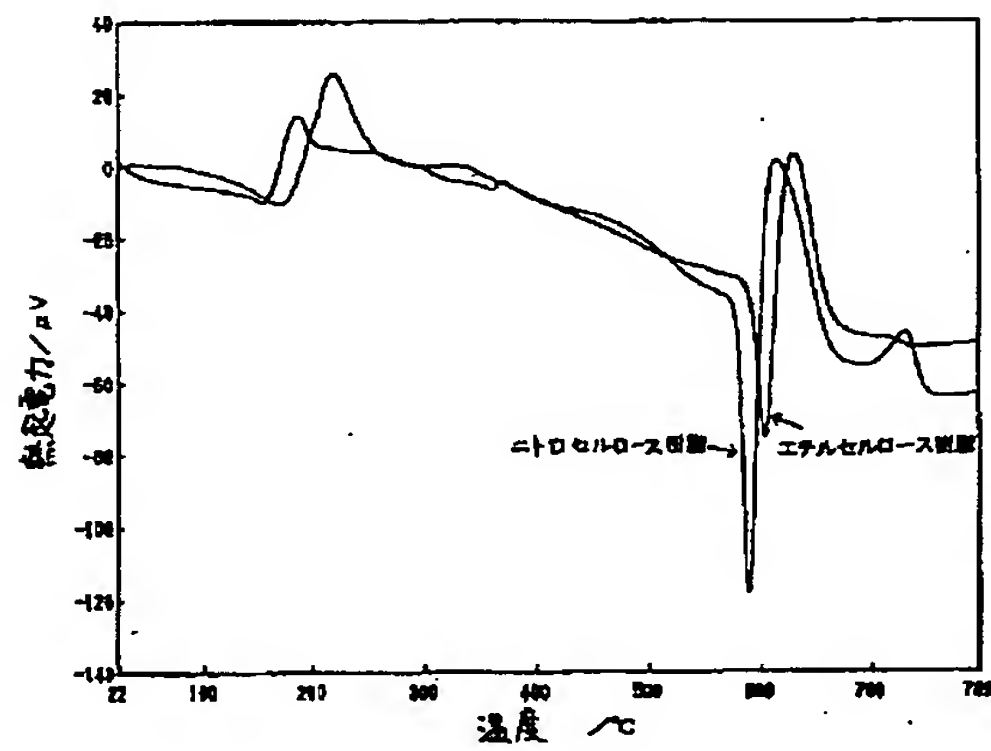
【図5】Si太陽電池セルの裏側面を示す平面図である。

【図6】Si太陽電池セルを示す説明図である。

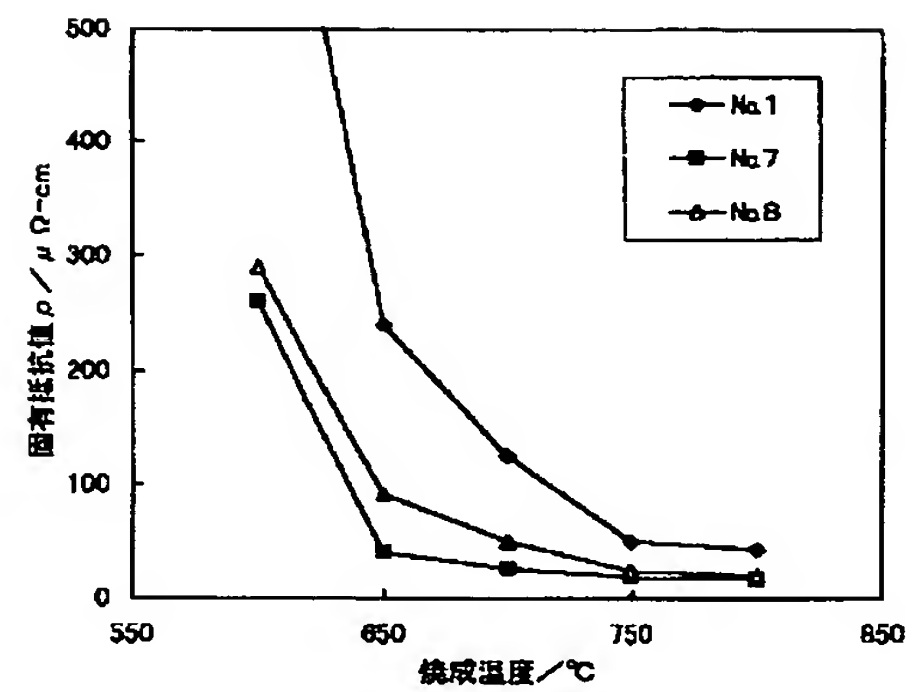
【符号の説明】

- 11 Siウェハ
- 13 Al電極
- 15 反射防止膜
- 17 Ag電極
- 19 Si太陽電池セル

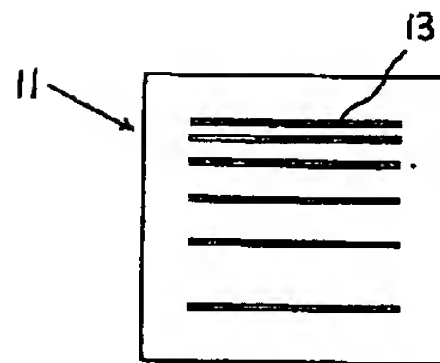
【図1】



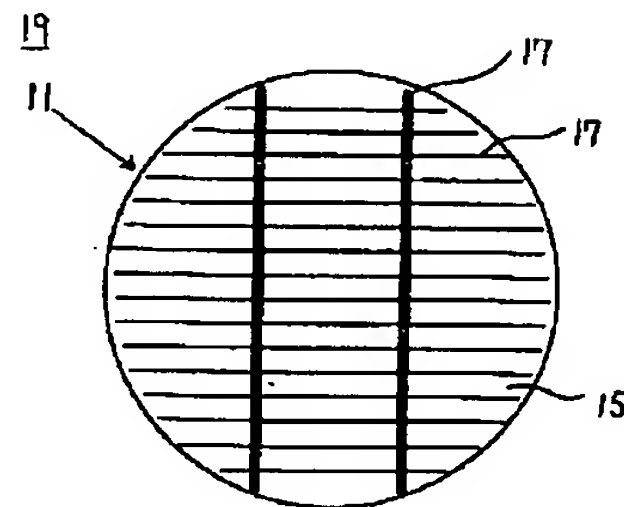
【図2】



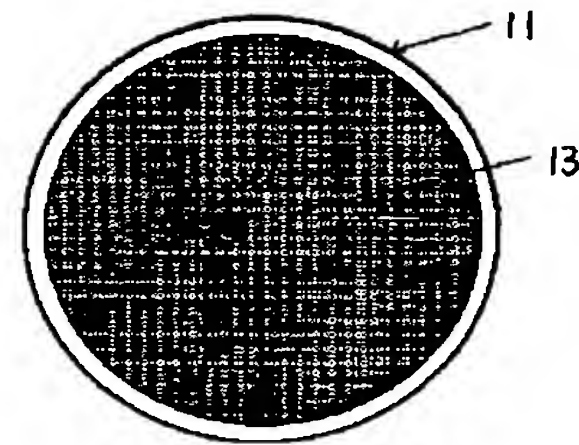
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

